Ueber

Konstitution und Derivate der Orsellinsäure.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Lakmusfarbstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Karl Dorschky
aus Neunburg v/W.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 1904.

Erlangen 1904.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

161

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. Otto Fischer.

Dekan: Herr Prof. Dr. Geiger.

Meinen lieben Eltern

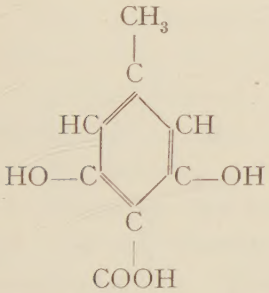
in Dankbarkeit.

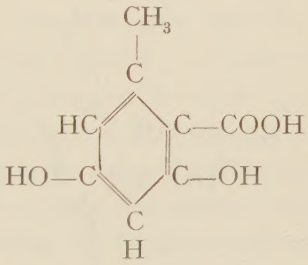
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549826_0145

Theoretischer Teil.

Die Konstitution der Orsellinsäure blieb bis jetzt, trotz neuerer Untersuchungen von Kostanecki[1]) in Dunkel gehüllt. Eine Auswahl zwischen den beiden Formeln





konnte nicht getroffen werden.

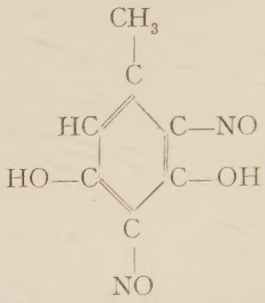
Es ist mir nun gelungen, auf chemischem und wie ich glaube, völlig einwandfreiem Wege den Konstitutionsbeweis für die Orsellinsäure zu erbringen.

Meine Beweisführung gründet sich auf die von Kostanecki[2]) unzweifelhaft festgestellte Formel des Dinitrosoorcins

---

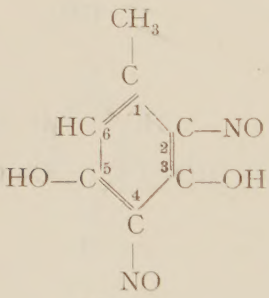
1) Ber. 18. 1986.

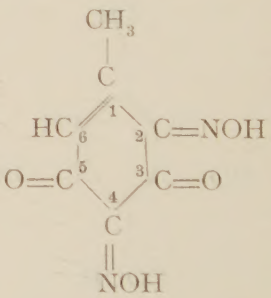
2) Ber. 20. 3183.

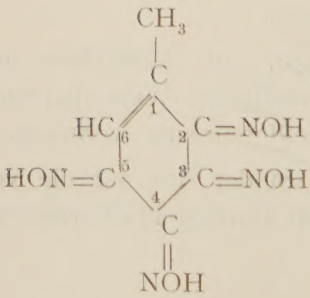


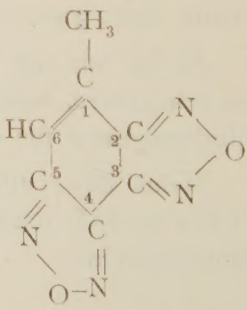
Goldschmidt und Strauss[1]) zeigten, dass das Dinitrosoorcin als Diketon zu reagieren vermöge; denn es gelang ihnen, dasselbe in ein Tetroxim und dieses wieder in ein Anhydrid zu verwandeln. Für diesen Vorgang sind a priori zwei Reihen Formeln möglich:

I.



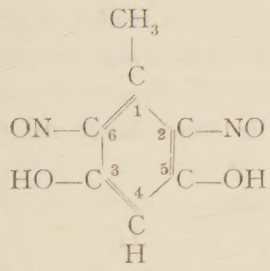


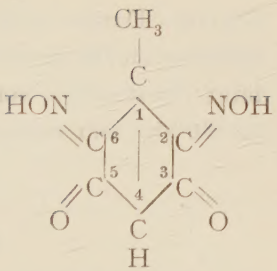


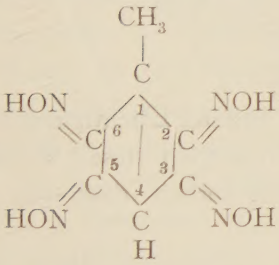


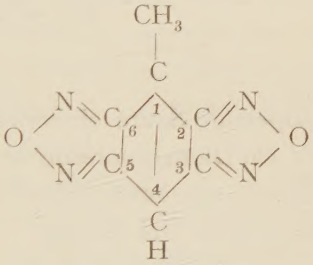
1) Ber. 20. 1607.

II.

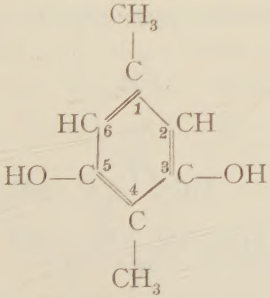






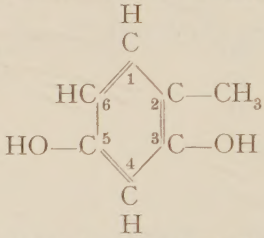


War die Formelreihe II schon wegen der vorhandenen Para-Bindung unwahrscheinlich, so konnte sie auf Grund folgender Ueberlegung von Kostanecki ausgeschlossen werden. Nach dieser Formelreihe II wäre die Stellung 4 im Benzolkerne ohne Einfluss auf die Entstehung des Dinitrosoorcins. Es müsste sich also auch bei besetzter 4-Stellung ein Dinitrosoderivat herstellen lassen. Versuche, die in dieser Richtung mit β-Orcin angestellt wurden,

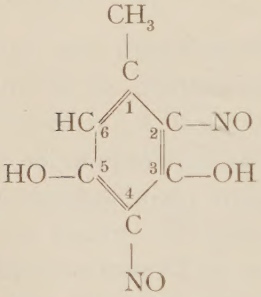


ergaben trotz aller Bemühungen nur ein Mononitroso-

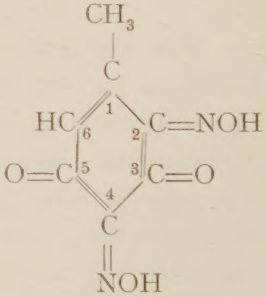
β-orcin. Daraus schloss Kostanecki, dass die 4-Stellung im Dinitrosoorcin zur Bildung desselben unbedingt notwendig, von den Stellungen 2 oder 6 eine überflüssig sein müsse. Er liess daher auf Cresorcin



salpetrige Säure einwirken und mit Leichtigkeit erhielt er ein Dinitrosocresorcin. Aus allen diesen Versuchen erhellt mit unzweifelhafter Sicherheit, dass dem Dinitrosoorcin die Formel

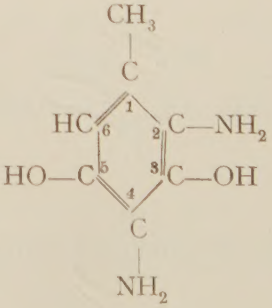


oder deren Tautomeres



zukommen müsse.

Das durch Reduktion aus dem Dinitrosoorcin entstehende Diamidoorcin muss also folgende Formel besitzen:

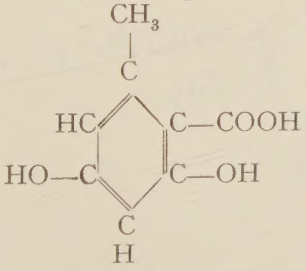


Denkt man sich in diesem Diamin das noch nicht substituierte H-Atom durch die COOH-Gruppe ersetzt, so kommt man zu der Diamidoorsellinsäure oder der Diamido-para-orsellinsäure. Umgekehrt muss aus einer der beiden Orcincarbonsäuren nach Einführung zweier Amidogruppen und Abspaltung von CO_2 Diamidoorcin entstehen.

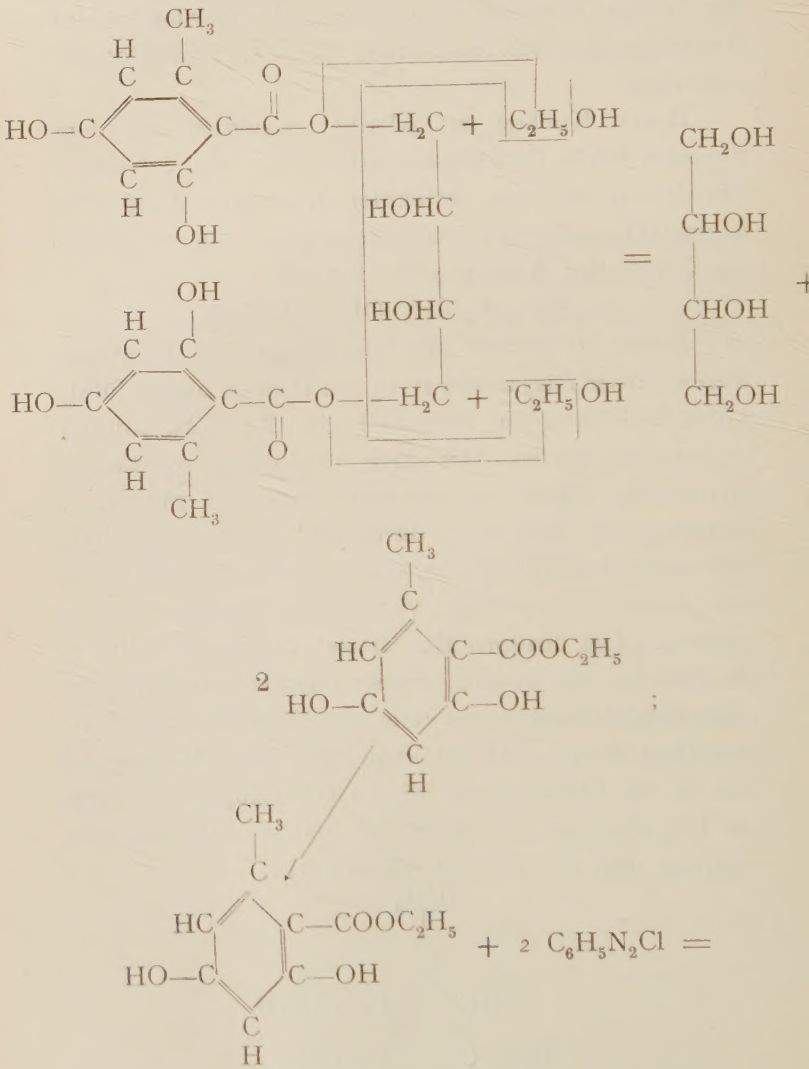
Durch Kochen mit Alkohol resultiert aus dem Erythrin leicht Orsellinsäureäthyläther, der sich durch Einwirkung von zwei Molekülen Diazoniumchlorid glatt in einen Disazokörper verwandeln liess. Diesem kommt auf Grund der Analysen die Formel

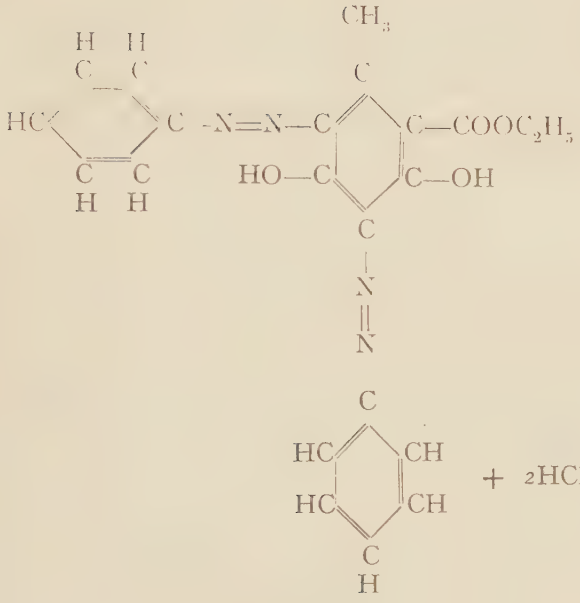
$$(C_6H_5N_2)_2C_6(CH_3)(OH)_2COOC_2H_5$$

zu. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde dieser Disazokörper in ein Diamin übergeführt, wobei freilich schon zum Teil die $COOC_2H_5$-Gruppe abgespalten wurde. Um diese Abspaltung vollständig zu machen, wurde das Reduktionsprodukt mit conc. Salzsäure im Einschlussrohre auf 160 Grad erhitzt, eine äusserst subtile Arbeit, deren genaue Bedingungen erst durch langwierige Versuche ermittelt werden mussten. Das Endprodukt dieses Vorganges bildete ein Diamin, das in allen seinen Eigenschaften sich als vollständig identisch mit dem aus Dinitrosoorcin dargestellten erwies. Damit kann kein Zweifel bestehen, dass in der Orsellinsäure die COOH-Gruppe zwischen der CH_3-Gruppe und einer der beiden OH-Gruppen sitzt, ihr also die Formel entspricht:

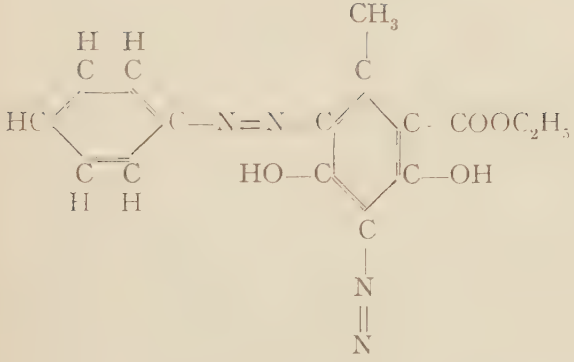


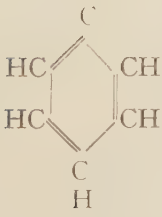
In Zusammenfassung aller dieser Ergebnisse hat die Untersuchung, welche Konstitution der Orsellinsäure zukomme, in Formeln ausgedrückt folgenden Verlauf genommen:



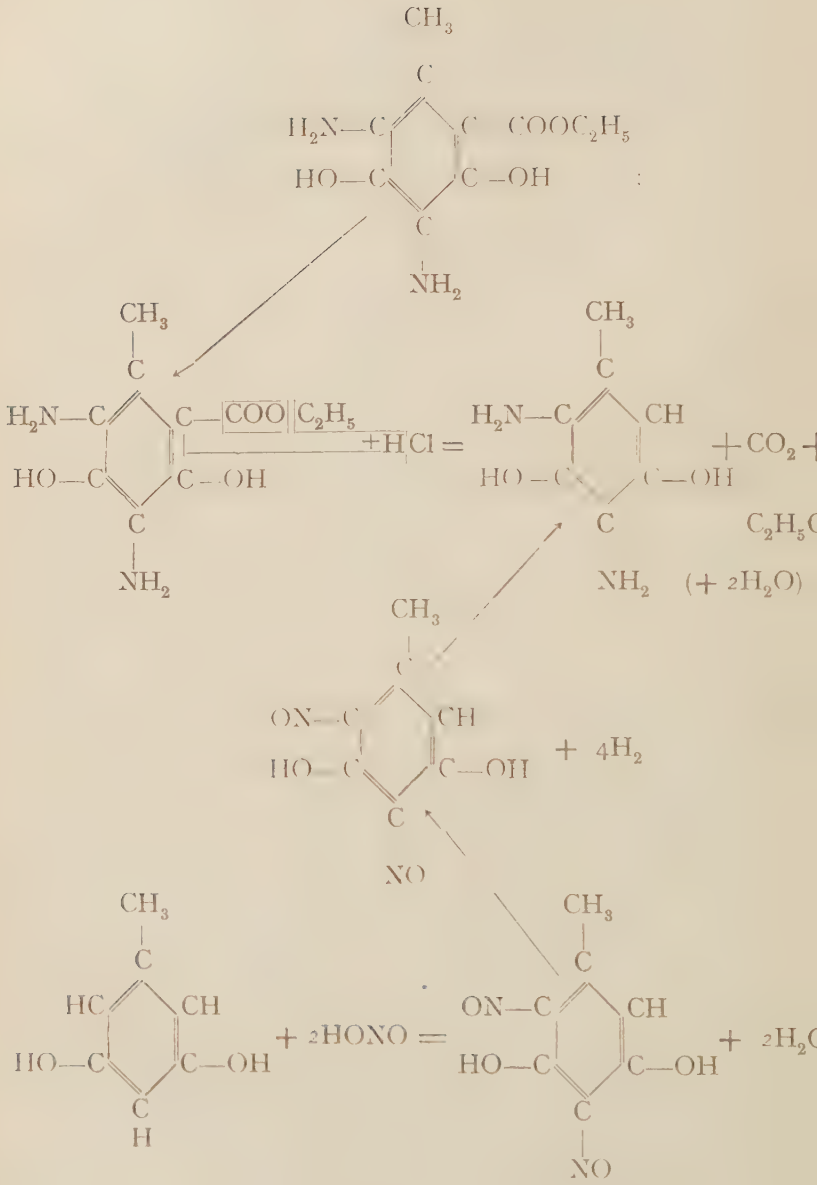


+ $2HCl$;

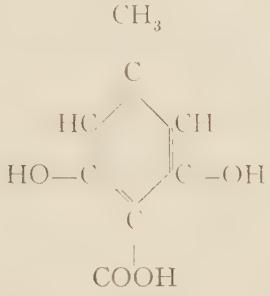




+ $4H_2 = 2C_6H_5NH_2$ +


CH3
C
H2N—C
C COOC2H5
HO—C
C—OH
C
NH2
+HCl =
CO2
C2H5O
NH2
(+ 2H2O)
ON—C
CH
HO—C
C—OH
+ 4H2
NO
HC
CH
+ 2HONO =
+ 2H2O

Schon früher hatte Ostwald[1]) für die Paraorsellinsäure, gestützt auf die Resultate seiner Leitfähigkeitsbestimmungen, die Formel



aufgestellt. Es zeigt sich somit ein erfreulicher Einklang beider, auf verschiedenem Wege gefundenen Resultate.

Nachdem so die Formel für die Orsellinsäure erkannt war, glaubte ich mich einer für die Lakmuschemie wichtigen Frage zuwenden zu können.

Durch Oxydation von Amidoorcin in alkalischer Lösung hatte Henrich im Jahre 1897[2]) Farbstoffe erhalten, welche dem Lakmus sehr ähnlich waren. Ihre nähere Untersuchung litt an dem Uebelstande, dass sie trotz vieler Versuche nicht gereinigt werden konnten. Henrich und Meyer versuchten[3]) dies derart zu bewirken, dass sie den Farbstoff in Alkali lösten und durch verdünnte Säure wieder zur Abscheidung brachten. Sie fanden dabei aber, dass die abgeschiedenen Produkte stets Asche zurückhielten und selbst durch wochenlang fortgesetzte Dialyse nicht aschefrei zu bekommen waren. Die schwachen alkali-

1) Ph. Ch. 3. 254.

2) Ber. 30. 1109.
Mon. 19. 483.

3) Zeitschrift für Farben- und Textilchemie 1902.

schen Eigenschaften des Farbstoffes benützend extrahierten sie denselben mit alkoholischer Salzsäure und schieden ihn durch Kochen mit Wasser wieder ab. Dabei ergab sich aber, dass Cl ins Molekül getreten war; also auch auf diese Weise war Reinigung nicht möglich gewesen.

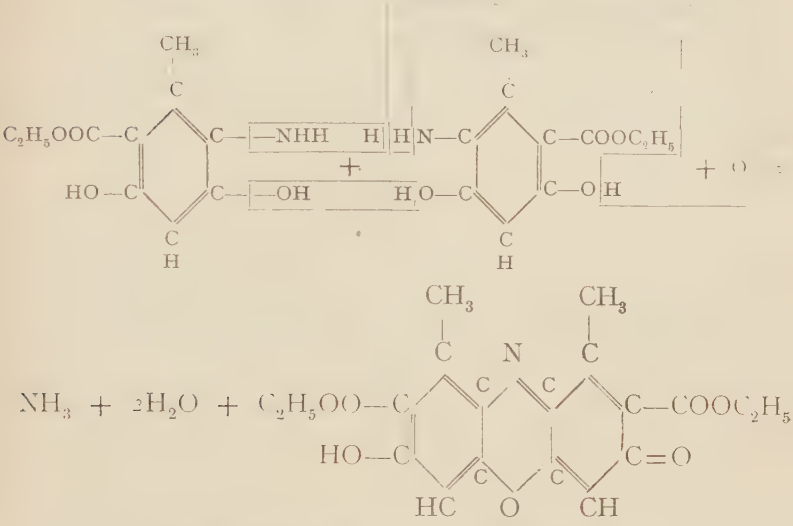
Der natürliche Lakmus bildet sich aus Erythrin, einem Derivat einer Orsellinsäure, während der künstliche aus dem Orcin entsteht. Es war nun denkbar, dass der natürliche Lakmus eine Carbonsäure des künstlichen ist. Ich unterwarf daher Amidoorsellinsäure der alkalischen Reaktion.

Um nun zu verhüten, dass durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes bei Gegenwart von Alkali aus der Amidoorsellinsäure CO_2 abgespalten würde, schützte ich die COOH-Gruppe durch Veresterung mit Aethylalkohol. Bei der Oxydation, die in ähnlicher Weise ausgeführt wurde, wie dies Henrich für die Oxydation des Amidoorcins[1]) angegeben hatte, entstand nun aber kein Lakmusfarbstoff, sondern ein fluorescierender Farbstoff, der nicht die kleinste Aehnlichkeit mit dem Lakmus hat. Seine Analysen liessen erkennen, dass er in die Klasse der sog. Weselskischen Farbstoffe gehört, die nach den Untersuchungen von Nietzki und Mäkler[2]) als Phenoxazinderivate erkannt worden sind.

Der interessante und für die Kenntnis der Lakmusfarbstoffe wichtige Körper entstand also aus zwei Molekülen des in Reaktion getretenen Amidoorsellinsäureesters unter Austritt von Wasser und Ammoniak, das über dem Reaktionsgemisch schwebend durch

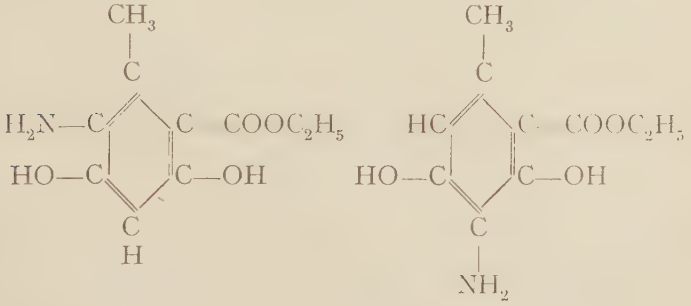
1) Ber. 30. 1109. Mon. 19. 494.
2) Ber. 22. 3020. Ber. 23. 718.

Geruch und sein Verhalten Salzäure gegenüber deutlich sich nachweisen liess, nach folgender Formel:

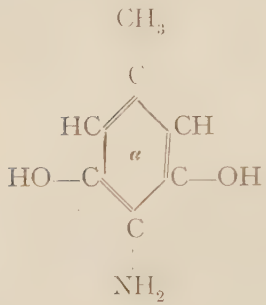


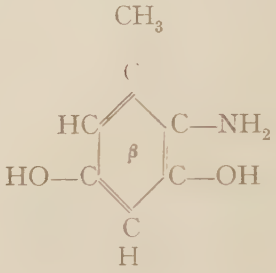
Das merkwürdige Auftreten einer Fluorescenz bei Oxydationsprodukten der Orsellinsäure legt den Gedanken nahe, dass die im käuflichen Lakmus enthaltenen fluorescierenden Farbstoffe vielleicht Oxydationsprodukte des Erythrins, des Erythritesters der Orsellinsäure sind.

Für die Konstitution des Amidoorsellinsäureäthyläthers sind zwei Möglichkeiten zu prüfen:



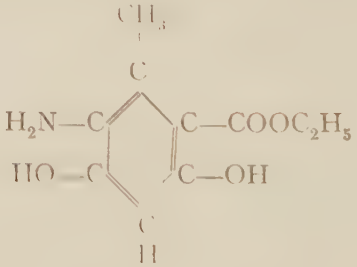
Die Entscheidung in dieser wichtigen Frage kann in derselben Weise getroffen werden, wie oben bei der Wahl zwischen den beiden Formeln für die Orsellinsäure: durch Abspaltung der $COOC_2H_5$-Gruppe und Charakterisierung des dabei entstehenden Amidoorcins. Die beiden möglichen Formeln des entstehenden Körpers





sind durch die Arbeiten von Henrich und Nachtigall in ihren Eigenschaften genügend sichergestellt worden[1]). Aus meinem Amidoorsellinsäureäthyläther entstand β-Amidoorcin, das überdies noch als Triacetylderivat durch Krystallform und Schmelzpunkt charakterisiert wurde.

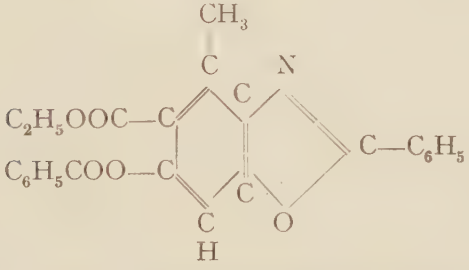
Hiedurch gibt sich die Konstitution des Esters im Sinne der Formel



1) Ber. 36, 885.

zu erkennen, die mit den erhaltenen Analysen und Bestimmungen übereinstimmt.

Gemäss seiner Formel muss der Amidoorsellinsäureäthyläther nach Schotten-Baumann Acetyl- und Benzoylderivate geben. Leider waren bei diesen Prozessen und noch mehr bei der Anhydrisierung dieser Acetyl- und Benzoylderivate die Ausbeuten so gering, dass nur qualitative Versuche angestellt werden konnten. Doch zeigte die Verseifung des Benzoylderivates mit alkoholischem Kali das Auftreten einer prächtigen grünen Fluorescenz der gelben Lösung — eine Erscheinung, auf Grund deren ich im vorliegenden Falle, gestützt auf die Arbeit von Henrich und Wagner[1]) nnd die Fluorophortheorie von Richard Meyer[2]) die Atomgruppierung



annehmen musste. Durch die Fluorescenz ist also der beste Beweis für die Ringbildung erbracht.

In weiteren Untersuchungen — anknüpfend an die Ueberführung des Amidoorsellinsäureäthyläthers in β-Amidoorcin wurden einige Salze und Derivate desselben hergestellt:

Ferrocyanwasserstoffsaures β-Amidoorcin

$(C_7H_{10}O_2N)_2Fe(CN)_6$

bräunliche, metallglänzende Nadeln.

1) Ber. 35. 4198.

2) Zeitschrift für phys. Chemie. 24. 468.

Neutrales oxalsaures β-Amidoorcin

$(C_7H_{10}O_2N)_2(CO_2)_2$

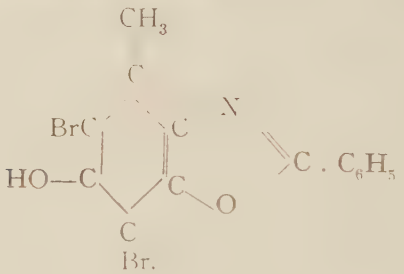
rötliche glänzende Nadeln

Saures schwefelsaures β-Amidoorcin

$C_7H_{10}O_2N—HSO_4$

mikroskopische Nadeln.

Bromwasserstoffsaures Dibromamidoorcin in völliger Reinheit zu isolieren, gelang nicht; doch glückte es, aus dem Gemisch von salzsaurem und bromwasserstoffsaurem Dibromamidoorcin durch Acetylierung und Anhydrisierung das Dibrom-μ-oxy-methyl-toluoxazol darzustellen, ein Beweis, dass die beiden Bromatome in den Kern getreten waren.



Experimenteller Teil.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid (2 Mol.) auf Orsellinsäureäthyläther (1 Mol.).

1,86 gr Anilin werden in verdünnter Salzsäure gelöst (6 gr conc. Salzsäure auf 80 cc Wasser) und in Eis gekühlt. Dazu wird langsam eine Lösung von 1,44 gr Natriumnitrit in 5 cc Wasser (ebenfalls gut gekühlt) gegeben. Das hiedurch entstandene Diazoniumchlorid lässt man auf eine Lösung von 2 gr Orsellinsäureäthyläther in Natronlauge (4,2 gr NaOH in 50 cc Wasser) unter gutem Kühlen einwirken. Die Reaktionsmasse färbt sich sofort dunkelrot und bald tritt die Abscheidung eines braunroten Körpers ein, der nach 6-stündigem Stehen in der Kälte abgesaugt und getrocknet wurde.

Löslichkeitsverhältnisse:

Lösungsmittel.	Kalt.	Warm.
Alkohol.	Ziemlich leicht.	Sehr leicht.
Aether.	Leicht.	Sehr leicht.
Benzol.	Schwer.	Leicht.
Ligroin.	Schwer.	Mässig.
Gasolin.	Sehr schwer.	Ziemlich leicht.
Chloroform.	Leicht.	Sehr leicht.
Aceton.	Leicht.	Sehr leicht.
Eisessig.	Schwer.	Sehr leicht.

Aus Eisessig kristallisiert der Körper in purpurroten Nadeln vom Schmelzpunkt 182 Grad.

N-Bestimmungen:

0,1741 gr Subst. 19 cc N. 742 mm Bar. 23 Grad.
Gef. 12,04 % N.

0,1703 gr Subst. 18,6 cc N. 735 mm Bar. 16 Grad.
Gef. 12,3 % N.

C-H-Bestimmungen:

0,1931 gr Subst. 0,4392 gr CO_2 0,0964 gr H_2O.
0,2018 gr Subst. 0,4635 gr CO_2 0,1011 gr H_2O.
0,1981 gr Subst. 0,4400 gr CO_2 0,0967 gr H_2O.
Gef. 62,03 % C . 5,59 % H.
62,60 % C . 5,60 % H.
62,14 % C . 5,59 % H.

Ber. auf

$(C_6H_5N_2)_2C_6(CH_3)(OH)_2COOC_2H_5 + CH_3COOH$

12,0 % N. 62,1 % C . 5,2 % H.

Die Analysen stimmen auf den mit einem Mol. Eisessig kristallisierenden Disazokörper. Zur Entfernung der Essigsäure wird der Körper 2 Stunden im Toluolbad erhitzt, wobei die purpurrote Farbe in orange übergeht. Die Analysen dieses Körpers stimmten auf den essigsäurefreien Benzol-Disazoorsellinsäureäthyläther.

N-Bestimmung:

0,1365 gr Subst. 17,1 cc N. 742 mm Bar. 19 Grad.
Gef. 13,98 % N.
Ber. 13,80 % N.

C-H-Bestimmung:

0,1285 gr Subst. 0,31 gr CO_2 0,061 gr H_2O.
Gef. 65,79 % C . 5,32 % H.
Ber. 65,35 % C . 5,18 % H.

Reduktion des Benzoldisazoorsellinsäureäthyläthers zum Diamidoorsellinsäureäthyläther.

8 gr fein gepulverter Disazoorsellinsäureäthyläther werden in Alkohol aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 24 gr Zinnchlorür in 60 gr Salzsäure versetzt. Die Masse erwärmt sich, indessen muss man noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzen, bis völlige Reduktion eingetreten ist. Dann wurde auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale stark eingeengt; beim Stehen über Nacht hatte sich fast alles Anilin in Form seines Zinndoppelsalzes abgeschieden. Es wurde abgesaugt, mit conc. Salzsäure gewaschen und im Filtrate das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die zinnfreie Flüssigkeit wurde auf dem Drathnetze im Schwefelwasserstoffstrom bis auf ein kleines Volumen eingedampft und dann auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation erwärmt. Es schieden sich aus der braunen Mutterlauge etwa 2 gr eines Chlorhydrates ab, das durch Kristallisation aus conc. Salzsäure gereinigt wurde. Dies Produkt zeigt in seinen Reaktionen schon so viel Aehnlichkeit mit dem aus Dinitrosoorcin erhaltenen Diamidoorcin, dass man genötigt ist, anzunehmen, bei der Reduktion sei die $COOC_2H_5$-Gruppe zum grössten Teile schon abgespalten worden. Dampft man rasch und zum Schlusse im Vakuum ein, so erhält man ein Produkt, das Diamidoorsellinsäureäthyläther zu sein scheint. Natronlauge erzeugt weissen Niederschlag, der sich im Ueberschuss löst. Die Farbe dieser Lösung ist gelbgrün. Eisenchlorid bewirkt rotviolette Färbung. Indessen waren die Kristalle nicht einheitlich und eine Aethoxylbestimmung ergab einen

Gehalt von nur 1,8% Aethoxyl. Somit war bewiesen, dass hier ein Gemisch vorlag. Um die Abspaltung vollständig zu machen, wurde die Mischung von 1 gr des Reduktionsproduktes mit 10 gr conc. Salzsäure im Einschlussrohre 5 Stunden auf 160 Grad erhitzt. Hiebei löste sich das Chlorhydrat langsam in der Salzsäure auf, die Lösung färbte sich dunkel und allmählich schieden sich Kristalle ab, die nach dem Absaugen aus Salzsäure (1 : 1) umkristallisiert wurden. Sie zeigten jetzt die grösste Aehnlichkeit mit dem aus Dinitrosoorcin dargestellten Diamidoorcin: derbe, kurze, prismatische Kristalle.

N-Bestimmung:

0,1365 gr Subst. 15,4 cc N. 726 mm Bar. 21 Grad.

Gef. 12,3% N.

Ber. 12,33% N.

C-H-Bestimmung:

0,1359 gr Subst. 0,1861 gr CO_2. 0,0697 gr H_2O.

Gef. 37,35% C. 5,75% H.

Ber. 37,00% C. 5,30% H.

Reduktion des Dinitrosorcins zum Diamidoorcin.

1 gr fein gepulvertes Dinitrosorcin, das nach den Angaben von Henrich dargestellt worden war[1]), wurde in Wasser aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 10 gr Zinnchlorür in 25 cc HCl erhitzt. Die farblose Lösung wird stark verdünnt und durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Das bis auf etwa 10 cc im Schwefelwasserstoffstrom eingedampfte zinnfreie Filtrat wurde zum Schlusse im Vakuum zur Kristallisation gebracht. Der so erhaltene Kristallbrei wurde

1) Privatmitteilung.

aus verdünnter Salzsäure (1 : 1) in bräunlichen Nadeln (Prismen) erhalten. Die Kristallform war identisch mit dem des Spaltungsproduktes aus dem Diamido-orsellinsäureäthyläther: derbe, kurze, prismatische Nadeln. Auch beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen verhielten sich beide Diamine gleich: bis 230 Grad blieben sie unverändert, begannen dann gleichmässig sich dunkel zu färben und waren bei 270 Grad noch nicht geschmolzen.

C-H-Bestimmung:

0,2500 gr Subst. 0,3398 gr CO_2. 0,1244 gr H_2O.

N-Bestimmung:

0,1983 gr Subst. 22,2 cc N. 19°. 728 mm.

Gef. 37,07 % C . 5,30 % H . 12,33 % N.

Ber. 37,00 % C . 5,58 % H . 12,33 % N.

Die letzten Zweifel mussten weichen, als folgende Reaktionen vorgenommen wurden, die in beiden Fällen durchaus gleichmässig verliefen. Es wurden in beiden Fällen Lösungen von 0,05 gr Substanz in 10 cc Wasser hergestellt und die Reaktionen stets mit der gleichen Anzahl Kubikcentimeter entweder unverdünnt oder in gleicher Weise verdünnt angestellt.

Eisenchlorid: Je 3 cc der Lösungen wurden mit 1 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (4 %ig) versetzt. Es entstand eine schön reinblaue Färbung, die aber nach kurzer Zeit in blässeres Violett übergeht und immer mehr verblasst. Bei weiterem Zusatze wiederholt sich das Farbenspiel. Nach einigem Stehen wurden beide Lösungen rötlichbraun.

Natronlauge: Der erste Tropfen zu 2 cc unverdünnter Lösung gegeben, erzeugte in

beiden Fällen eine schwach violette Färbung, die sich beim Schütteln durch Oxydation verstärkte und schön kornblumenblau wurde. Nach längerem Stehen verblasste die Farbe.

Verdünnte Bichromatlösung zu der verdünnten Lösung (1 cc der ursprünglichen Lösung mit 2 cc Wasser versetzt) gegeben, bewirkt im ersten Augenblicke eine blaue Farbe, die aber sehr rasch zunächst dunkler wurde, dann verblasste und endlich gelb wurde.

Natriumnitrit: Je 1 cc der beiden Lösungen wurde mit 2 cc Wasser verdünnt und mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Als ein Tropfen Natriumnitritlösung zu diesen Lösungen gegeben wurde, entstand eine schönblaue Färbung, die rasch trüb, dann rot wurde und schliesslich verblasste. Nach 10 Minuten waren beide Lösungen rein gelb gefärbt.

Ammoniak: Der erste Tropfen verdünnter Ammoniaklösung zu der verdünnten Lösung der Amine (2 cc auf 5 cc Wasser) erzeugte eine schmutzig violette Farbe, die nach Verdünnung mit Wasser rein violett wurde. Weiterer Zusatz verändert die Farbe nicht. Beim Durchleiten von Luft vertiefte sich die Nuance zu rotviolett und ging bei länger fortgesetzter Oxydation in Braungelb über.

Chlorkalk: Die angesäuerte Lösung (1 cc) wurde auf Zusatz einiger Tropfen Chlorkalklösung schön blau, beim Schütteln verschwand die Farbe.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid (1 Mol.) auf Orsellinsäureäthyläther (1 Mol.).

0,93 gr Anilin werden in verdünnter Salzsäure (3 gr conc. Salzsäure auf 20 cc Wasser) gelöst und in Eis gekühlt. Dazu wird langsam eine Lösung von 0,72 gr Natriumnitrit gegeben. Das hiedurch entstehende Diazobenzolchlorid lässt man auf eine Lösung von 2 gr Orsellinsäureäthyläther in Natronlauge (1,6 gr NaOH in 30 cc Wasser) unter gutem Kühlen einwirken. Schon nach den ersten Tropfen der Diazoniumlösung färbt sich die Reaktionsmasse rot. Später scheiden sich klumpige rote Massen ab, die sich jedoch bald wieder lösen. Nachdem sich das Gemisch auf Zimmertemperatur erwärmt hat, wird Kohlensäure eingeleitet, wodurch ein orangeroter Niederschlag ausfällt. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen wird er aus Alkohol krystallisiert in roten langen Nadeln mit stahlblauem Oberflächenschimmer erhalten. Smp. 142 Grad. In konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe löslich, die auf Zusatz von Bichromat braunrot wird.

Löslichkeitsverhältnisse:

Lösungmittel.	Kalt.	Warm.
Alkohol.	Schwer.	Sehr leicht.
Aether.	Leicht.	Sehr leicht.
Benzol.	Leicht.	Leicht.
Ligroin.	Nicht.	Sehr leicht.
Gasolin.	Schwer.	Sehr leicht.
Eisessig.	Leicht.	Sehr leicht.
Chloroform.	Leicht.	Sehr leicht.
Aceton.	Mässig leicht.	Leicht.

N-Bestimmungen:
0,1623 gr Subst. 14,1 cc N. 737 mm Bar. 23 Grad.
0,1811 gr Subst. 15,7 cc N. 737 mm Bar. 25,5 Grad.
Gef. 9,5 % N. 9,33 % N.
Ber. 9,3 % N.

C-H-Bestimmungen:
0,182 gr Subst. 0,4275 gr CO_2. 0,0844 gr H_2O.
Gef. 64,04 % C. 5,23 % H.
Ber. 64,00 % C. 5,3 % H.

Reduktion des Benzolazoorsellinsäureäthyläthers zum Amidoorsellinsäureäthyläther.

1,5 gr des feingepulverten Azokörpers werden in Alkohol aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 3 gr Zinnchlorür in 7,5 cc konz. Salzsäure erhitzt. Die farblose Lösung wird stark verdünnt und durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Die zinnfreie Lösung wird im Schwefelwasserstoffstrom bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Zur Entfernung vorhandenen Schwefelwasserstoffs wird noch einmal rasch aufgekocht und dann rasch gekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus verd. Salzsäure (1 : 1) in zentimeterlangen haarfeinen Nadeln erhalten, die starken Seidenglanz besitzen. Ueber 240 Grad erhitzt zersetzt sich der Körper unter Dunkelfärbung und Sublimation. Mit Eisenchlorid gibt er Braunfärbung, mit Chlorkalk wird die wässerige Lösung prächtig rot gefärbt.

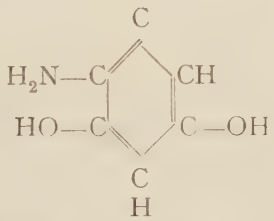
N-Bestimmung:
0,2177 gr Subst. 11,4 cc N. 740 Bar. 17,5 Grad.
Gef. 5,80 % N.
Ber. 5,66 % N.

C-H-Bestimmung:
0,1714 gr Subst. 0,3046 gr CO_2. 0,0870 gr H_2O.
Gef. 48,48 % C. 5,65 % H.
Ber. 48,38 % C. 5,68 % H.
Cl-Bestimmung:
0,0964 gr Subst. 0,0549 gr AgCl.
Gef. 14,1 % Cl.
Ber. 14,34 % Cl.

Abspaltung der $COOC_2H_5$-Gruppe im Amidoorsellinsäureäthyläther.

0,6 gr des fein gepulverten Amins werden mit der 10-fachen Menge conc. Salzsäure im Rohre auf 150 Grad erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre tritt die für Chloräthyl charakteristische Flammenfärbung auf — ein deutlicher Beweis für die Abspaltuug der $COOC_2H_5$-Gruppe.

$$(NH_2HCl)(OH)_2CH_3HC_6 \begin{cases} COOC_2H_5 \\ CH_3 \end{cases} + HCl = \begin{matrix} CO_2 \\ + \; C_2H_5Cl \end{matrix} +$$



Der Röhreninhalt wird im Vakuum bis auf etwa 2 cc eingedampft. Beim Erkalten scheiden sich sofort Kristalle ab, die aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert die für salzsaures β-Amidoorcin charakteristische Kristallform besitzen. Zur Identifizierung des erhaltenen Amidoorcins mit dem nach Henrich und

und Meyer hergestellten Amidoorcin werden beide Amine in ihre Triacetylderivate verwandelt. Zu diesem Zwecke werden sie mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 2 Stunden im Oelbad unter Rückfluss auf etwa 200 Grad erhitzt. Nach dieser Zeit wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Destillation entfernt und der im Kölbchen verbleibende Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich weisse Kristalle ab, die in beiden Fällen aus heissem verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Beide Produkte zeigten sich in Kristallform und Schmelzpunkt (99,5 Grad) vollständig identisch. Die in Folgendem beschriebenen Versuche wurden ähnlich wie bei dem Diamidoorcin immer unter gleichen Bedingungen angestellt. Von beiden Aminen werden je 0,03 gr in 6 cc Wasser gelöst und je 1,2 cc zu den Reaktionen verwandt.

Eisenchlorid: Jeder einfallende Tropfen bewirkt Auftreten rotvioletter Wolken, die sich sehr rasch unter Hellerwerden lösen.

Bichromat: Schon der erste Tropfen erzeugt hellbraune Farbe, die sich sehr rasch verdunkelt.

Natriumnitrit: (unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure). Gelbe Färbung, die rasch in bräunlich übergeht.

Natronlauge: Die Lösung mit einem Tropfen Natronlauge versetzt oxydiert sich an der Luft unter Schlierenbildung zu einer braunen Lösung.

Chlorkalklösung: In angesäuerter Lösung Gelbfärbung, die bei weiterem Zusatz in Farblos übergeht.

In nicht angesäuerter Lösung Auftreten einer prächtigen roten Färbung, die allmählich unter Abscheidung eines Niederschlages in orange-gelb übergeht.

Darstellung des Tribenzoylamidoorsellinsäureäthyläthers.

0,6 gr fein gepulverter salzsaurer Amidoorsellinsäureäthyläther werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 1,1 gr Benzoylchlorid unter Zugabe 10 %iger Natronlauge versetzt, sodass jedoch ein geringer Ueberschuss von Benzoylchlorid vorhanden ist. Dieses Gemisch wird im gut verschlossenen Kolben längere Zeit heftig geschüttelt, wobei sich aus der roten Flüssigkeit nach einiger Zeit weisse amorphe Massen abscheiden, die rasch filtriert und mit Sodalösung gewaschen werden. Nach dem Trocknen wird der Körper aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Feine Nadeln vom Schmelzpunkt 222,5 Grad.

Löslichkeitsverhältnisse:

Lösungsmittel.	Kalt.	Warm.
Alkohol verd.	Nicht.	Sehr leicht.
Benzol.	Nicht.	Leicht.
Ligroin.	Nicht.	Sehr leicht.
Gasolin.	Nicht.	Nicht.
Eisessig.	Nicht.	Leicht.
Aceton.	Ziemlich leicht.	Sehr leicht.
Chloroform.	Nicht.	Ziemlich leicht.

N-Bestimmung:

0,1552 gr Subst. 3,95 cc N. 743 mm Bar. 20,5 Grad.

Gef. 2,84 % N.

Ber. 2,67 % N.

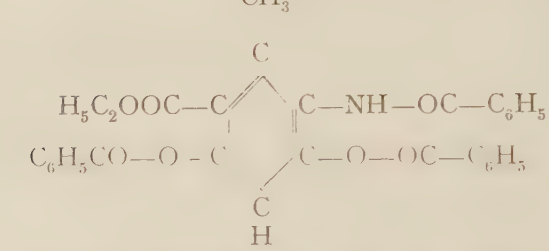
C-H-Bestimmung:

0,1294 gr Subst. 0,3372 gr CO_2. 0,0542 gr H_2O.

Gef. 71,06 % C. 4,69 % H.

Ber. 71,14 % C. 4,76 % H.

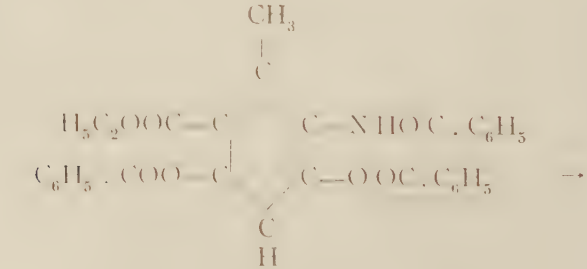
Dem Körper muss also folgende Formel zukommen:

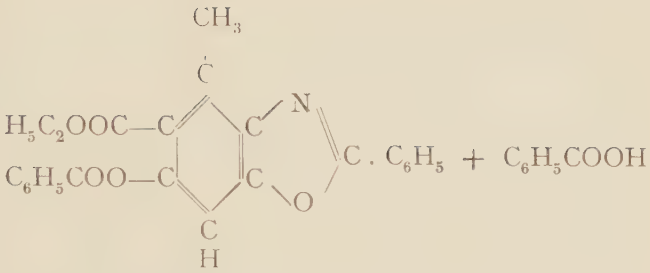


In ähnlicher Weise wurde auch mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid versucht, Acetylderivate zu erhalten, doch bleiben die Ausbeuten weit hinter den Erwartungen zurück.

Versuch der Darstellung von *p*-Benzoyl-phenyl-toluoxazol.

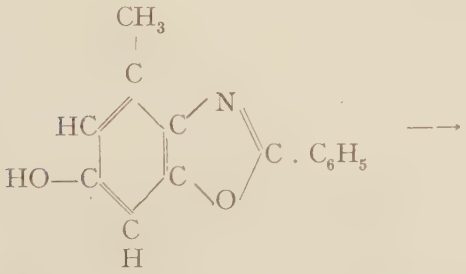
1,2 gr des fein gepulverten Amidoorsellinsäureäthyläthers werden in 5 gr Benzoylchlorid eingetragen und zwei Stunden unter Rückfluss damit erhitzt. Nach dieser Zeit wird das überschüssige Benzoylchlorid abdestilliert und das im Kölbchen verbleibende dunkel gefärbte Produkt einige Zeit unter Rückfluss erhitzt, bis Gasentwicklung eintritt. Bei diesem Prozesse tritt Orthocondensation ein:



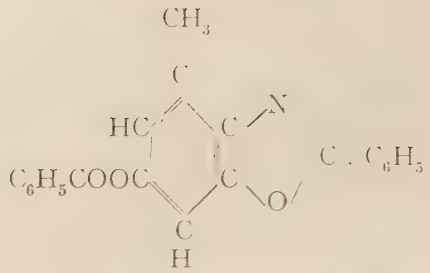


Zwischen 230 und 290 Grad geht ein gelbes Oel über, das in der Vorlage erstarrt. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Benzol. Durch Kristallisation aus Alhohol wurden zwei Modifikationen gewonnen, die bei 104, resp. 241 Grad schmolzen. Da zu Analysen wegen der minimalen Ausbeuten bei der Anhydrisierung nicht genug Material herzustellen war, wurde auf andere Weise eine Charakterisierung versucht. Zu diesem Zwecke wurde von einem bereits bekannten[1]) Anhydrokörper ausgehend durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann ein Körper erhalten, der fleissig mit Soda gewaschen und aus Benzol kristallisiert den Schmelzpunkt 241 Grad zeigte.

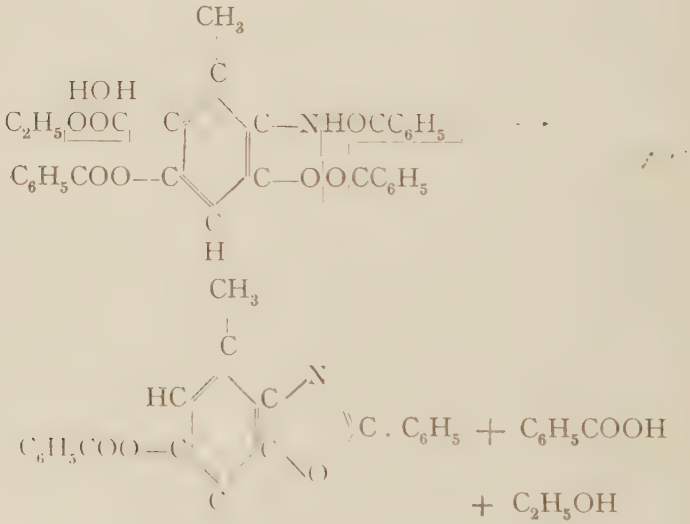
Da hiebei nur das Benzoylderivat



1) Monatshefte 19, 490.



entstanden sein konnte, so ist aus dem Amidoorsellinsäureäthyläther nach Eintritt von 3 Benzoylgruppen und Abspaltung von Benzoesäure und der Aethoxylgruppe durch Ringschluss folgender Körper entstanden:



Oxydation des Amidoorsellinsäureäthyläthers in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff.

5 gr des fein gepulverten salzsauren Amins werden in zwei Moleküle Aetzkali, die in 90 cc Wasser gelöst waren, eingetragen, — eine Operation, die sehr lang-

sam und unter guter Kühlung mit Eiswasser vorgenommen werden muss. Die Lösung färbt sich sofort dunkelbraun, Ein sich bildender Niederschlag löst sich wieder auf. Dieses Reaktionsgemisch liess man während 49 Tage zur freiwilligen Oxydation stehen. Dabei vertiefte sich der Farbton der Lösung noch ganz erheblich. Zuweilen überzog sich die Lösung mit einem grünschillernden Häutchen, das jedoch jedesmal wieder zerstört wurde, um die Oxydation nicht zu verhindern. In starker Verdünnung zeigt die in der Durchsicht violettrote Lösung eine prächtig hochrote Fluorescenz. Am 50. Tage wurde das Reaktionsgemisch mit stark gekühlter verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch ein dichter rostbrauner Niederschlag ausfiel, der rasch abgesaugt und über Kalk und Schwefelsäure getrocknet wurde. Er ist in heissem Eisessig und Essigäther leicht löslich. Aus Essigäther umkristallisiert lange, braunrote Nadeln mit schwachem Cantharidenglanz. Bei 165 Grad zeigt er Rotfärbung der Wände des Schmelzpunktröhrchens, bei 192 Grad ist er vollständig geschmolzen.

N-Bestimmung:

0,1253 gr Subst. 4,3 cc N. 737 mm Bar. 23 Grad.
Gef. 3,78 % N.

C-H-Bestimmungen:

0,0713 gr Subst. 0,1649 gr CO_2. 0,0287 gr H_2O.
Gef. 63,07 % C. 4,51 % H.
62,94 % C. 4,27 % H.

Aethoxylbestimmung:

0,1608 gr Subst. 0,1194 gr Jodsilber.
Gef. 14,2 % Aethoxyl.

In Natronlauge löst sich der Körper mit schön roter fluorescierender Farbe, die beim Stehen oder

beim Kochen in Gelb übergeht — ein Zeichen, dass der Körper verseift wird. Aus dieser gelben Lösung fällt verdünnte Säure einen braungelben Niederschlag. In Benzol ist der ursprüngliche Farbstoff mit gelber Farbe ohne Fluorescenz, in Aceton mit orangegelber Farbe und sehr schwacher Fluorescenz, in Aethylalkohol mit rotvioletter Farbe und deutlicher Fluorescenz, in Amylalkohol mit ebenfalls rotvioletter Farbe und prächtiger Fluorescenz löslich.

Der Farbstoff zeigt sehr viel Aehnlichkeit mit den sogenannten Weselskyschen Farbstoffen, die von Nietzki und Mäckler als Phenoxazine[1]) erkannt wurden. Es dürfte daher auch in meinem Farbstoff ein Phenoxazin vorliegen, dessen nähere Untersuchung bez. seiner Konstitution vorbehalten bleibt.

In einem Falle wurde bei der Oxydation kein fluorescierender Farbstoff gewonnen, vielmehr war das Endresultat des Prozesses ein Gemenge von alkohollöslichen orseilleartigen Farbstoffen.

In der Entstehung orseilleartiger Produkte liegt scheinbar ein Gegensatz zu der im Vorhergehenden gemachten Beobachtung, dass bei der Oxydation des Amidoorsellinsäureäthyläthers in alkalischer Lösung fluorescierende Phenoxazinfarbstoffe entstehen. Beide Tatsachen lassen sich jedoch gut in Einklang bringen, wenn man bedenkt, dass bei der Oxydation mit dem Endprodukte der Orseillefarbstoffe ein Amin verarbeitet wurde, das bei der Reduktion durch einen unglücklichen Zufall zur Trockne eindampfte und — wenn — auch nur kurze Zeit, stark erhitzt wurde, so dass bei der hohen Temperatur die Aethoxylgruppe abgespalten wurde.

1) Ber. 22, 3020, 23, 718.

Trotz der Dauer der Oxydation während 3 Wochen färbte sich die Lösung nicht blauviolett, sondern blieb rotviolett, lieferte auch beim Verdünnen keine Fluorescenz, sondern nur eine schwächer gefärbte rotviolette Lösung. Beim Ansäuern der conc. Lösung fiel ein dunkelbrauner Körper aus, der nach dem Trocknen ein kantharidenglänzendes Pulver bildete.

Der Niederschlag zeigt deutlich amphoteren Charakter: in Säure wie in Alkali ist er leicht löslich, ebenso in Alkohol, Eisessig, in Benzol ist er unlöslich. Mit Platinchlorwasserstoffsäure, sowie mit Quecksilberchlorid bildet er amorphe Niederschläge. Leider waren durch diese Untersuchungen orientierender Art die vorhandenen Substanzmengen soweit aufgebraucht, dass quantitative Untersuchungen nicht mehr möglich waren.

Derivate des β-Amidoorcins.

Das **saure Sulfat des β-Amidoorcins** erhält man, wenn 1 gr des fein gepulverten salzsauren Amidoorcins in 2—3 gr conc. Schwefelsäure gelöst und schwach erwärmt werden. Während des Erwärmens entweichen Ströme von Salzsäure und beim Erkalten scheiden sich aus der rötlich gefärbten Masse Kristalle in reichlicher Menge ab. Auf Zusatz von Wasser geht die Farbe der Kristalle in ein sehr helles Rosa über. Die Kristallmasse wurde abgesaugt sorgfältig gewaschen und getrocknet. Aus Wasser umkristallisiert feine, weisse Nädelchen.

N-Bestimmung:

0,1780 gr Subst. 9,1 cc N 751 mm Bar. 19 Grad.

Gef. 5,82 % N.

Ber. auf $C_2H_{10}O_2N—HSO_4$. 5,9 % N.

Das **ferrocyanwasserstoffsaure β-Amidoorcin** entsteht, wenn 1,06 gr salzsaures β-Amidoorcin in möglichst wenig Wasser gelöst werden und mit einer conc. Lösung von 1,2 gr Ferrocyankalium erwärmt werden. Beim Erkalten scheiden sich aus der braunen Masse deutlich ausgebildete Kristalle ab, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Das Salz ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, sehr schwer in kaltem, etwas in heissem Wasser löslich. Auf Zusatz von Alkali tritt Rückwärtsspaltung und Oxydation des gebildeten Amidoorcins ein.

N-Bestimmung:

0,1678 gr Subst. 26,8 cc N 744 mm Bar. 19 Grad.

Gef. 17,96 % N.

Ber. auf $(C_7H_{10}O_2N)_2Fe(CN)_6$. 18,13 % N.

Neutrales oxalsaures β-Amidoorcin.

1,8 gr salzsaures β-Amidoorcin in möglichst wenig Wasser gelöst werden mit einer conc. Lösung von 0,5 gr Kaliumoxalat kurz erwärmt. Aus der erkaltenden Lösung scheiden sich prismatische, häufig zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, deren Schmelzpunkt über 250 Grad liegt. Der Körper ist in schwach oxalsaurem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder daraus ab.

N-Bestimmung:

0,1862 gr Subst. 14 cc N 736 mm Bar. 20 Grad.

Gef. 7,73 % N.

Ber. auf $(C_7H_{10}O_2N)_2(CO_2)_2$. 7,60 % N.

Versuch zur Darstellung von bromwasserstoffsaurem Dibromamidoorcin.

2,2 gr fein gepulvertes salzsaures β-Amidoorcin werden in 30 cc Eisessig gelöst und mit 3,2 gr Brom in 20 cc Eisessig gelöst, versetzt, wobei das Gefäss in Eiswasser stand. Die Lösung färbt sich dunkel und nach einiger Zeit scheiden sich bräunlich gefärbte Kristalle ab, die abgesaugt und mit etwas Wasser gewaschen werden. Sie werden über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

Br-Bestimmung:

0,1681 gr Subst. 0,2473 gr Bromsilber.

Gef. 62,57 % Br.

Ber. auf $C_7H_8O_2NBr_3$. 63,48 % Br.

Die Analyse stimmte nicht ganz auf das reine bromwasserstoffsaure Dibromamidoorcin, es wurde daher mit Recht vermutet, dass dem Präparate noch salzsaures Dibromamidoorcin beigemischt sei. Da es sich von demselben durch Kristallisation nicht trennen liess, wurde zur Konstatierung des erwarteten Eintritts der Bromatome in den Kern das Gemenge beider Dibromamidoorcine der Orthocondensation unterworfen.

Zu diesem Zwecke werden 0,5 gr der Dibromamidoorcine mit 5 gr Essigsäureanhydrid 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt, nach dem Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch nochmaliges Kochen unter Rückfluss anhydrisiert. Das dabei entstehende Oxazol lässt sich leicht überdestillieren und erstarrt in der Vorlage zu einem weissen Kristallbrei. Dieses Produkt, dem man ohne Zweifel die Konstitution des

μ-Acetyl-dibrom-methyltoluoxazols

zuschreiben muss, wurde nicht näher untersucht, sondern durch Verseifen mit alkoholischem Kali in das Dibrom-methyl-μ-oxy-toluoxazol übergeführt.

0,3 des Rohproduktes werden mit 0,2 Kaliumhydroxyd — beide in möglichst wenig Alkohol gelöst — versetzt, etwa 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Zusatz von 100 cc Wasser durch Destillation vom Alkohol befreit. Die abgekühlte, rotbraune Lösung wird durch Kohlensäure gefällt. Der feinkörnige, weissgelb gefärbte Niederschlag wird aus Benzol umkristallisiert, woraus lange, radial gestellte Nadeln anschiessen. Schmelzpunkt 221 Grad.

N-Bestimmung:
0,1180 gr Subst. 5,1 cc N 743 mm Bar. 22 Grad.
Gef. 4,81 % N.
Ber. 4,36 % N.
Br-Bestimmung:
0,2047 gr Subst. 0,2407 gr Bromsilber.
Gef. 50,03 % Br.
Ber. 49,84 % Br.

Aus der Mutterlauge des Gemenges von bromwasserstoffsaurem und salzsaurem Dibromamidoorcin scheiden sich beim langsamen Verdunsten des Eisessigs braune, verwachsene Kristalle ab, die aus Eisessig umkristallisiert den Schmelzpunkt 186 Grad zeigen.

Löslichkeitsverhältnisse:

Lösungsmittel.	Kalt.	Warm.
Alkohol.	Sehr leicht.	Sehr leicht.
Aether.	Schwer.	Sehr leicht.
Benzol.	Ziemlich leicht.	Sehr leicht.
Ligroin.	Sehr schwer.	Unvollständig.
Eisessig.	Schwer.	Sehr leicht.
Chloroform.	Mässig leicht.	Sehr leicht.
Aceton.	Mässig leicht.	Sehr leicht.

In conc. Schwefelsäure löst er sich mit braunroter Farbe, die beim Verdünnen gelbbraun wird. In Salpetersäure löst er sich ebenfalls mit braunroter Farbe, die jedoch beim Verdünnen farbles wird. Die gelbe, alkoholische Lösung — ebenso wie die Lösung in Eisessig — schlägt bei Verdünnen in intensiv violett um.

Für den Körper, aus dessen molekularem Aufbau der Stickstoff verschwunden ist, konnte trotz mehrerer sehr gut auf einander stimmender Analysen keine Formel aufgestellt werden.

Br-Bestimmungen:

0,2007 gr Subst. 0,2574 gr Bromsilber.

0,1945 gr Subst. 0,2500 gr Bromsilber.

Gef. 54,55 % Br.

54,65 % Br.

C-H-Bestimmungen:

0,1840 gr Subst. 0,1995 gr Kohlensäure. 0,0270 gr Wasser.

0,1809 gr Subst. 0,1958 gr Kohlensäure. 0,0262 gr Wasser.

Gef. 29,57 % C. 1,64 % H.

29,57 % C. 1,62 % H.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium des Herrn Professor Dr. Otto Fischer zu Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. Ferdinand Henrich ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern für das mir stets bewiesene Wohlwollen und das meinen Studien jederzeit entgegengebrachte Interesse meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Ich gestatte mir daher, auch an dieser Stelle Herrn Privatdozenten Dr. Ferdinand Henrich gegenüber dem Gefühle meines herzlichsten Dankes für seine überaus wohlwollende und liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung vorliegender Arbeit Ausdruck zu geben.

Lebenslauf.

Der Verfasser vorliegender Arbeit, Karl Dorschky, protestantischer Religion, wurde geboren am 7. Juli 1878 zu Neunburg v. W. als der Sohn des nunmehrigen kgl. Bezirksamtmanns, Regierungsrates Karl Dorschky in Erlangen und seiner Ehefrau Auguste, geb. Seynstahl.

Im Juli 1898 absolvierte er das humanistische Gymnasium zu Erlangen und bezog im W.-S. 1898/99 die Universität Erlangen, an der er bis zum W.-S. 1903/04 incl., mit Ausnahme des W.-S. 1900/01, in dem er an der Universität Zürich studierte, dem Studium der Naturwissenschaften, vor allem der Chemie oblag.